VINYLESTER CARBAMIDE

Patent number:

WO02079293

Publication date:

2002-10-10

Inventor:

VOGEL MARTIN (DE); GRUEN JUERGEN (DE);

SCHAETZLE JOACHIM (DE); WEBER CHRISTIAN

(DE); SCHMIDT CLEMENS (DE)

Applicant:

FISCHER ARTUR WERKE GMBH (DE); VOGEL

MARTIN (DE); GRUEN JUERGEN (DE); SCHAETZLE JOACHIM (DE); WEBER CHRISTIAN (DE); SCHMIDT

CLEMENS (DE)

Classification:

- international:

C08F290/06; C08G18/67; C08G18/72; C08G18/81; C08F290/00; C08G18/00; (IPC1-7): C08G18/81;

C08F290/06

- european:

C08F290/06E; C08G18/67B4; C08G18/72P;

C08G18/81K3B4

Application number: WO2002EP02384 20020305 Priority number(s): DE20011015587 20010329

Also published as:

图图图图

EP1379570 (A1) US2004092673 (A1) DE10115587 (A1) CN1500103 (A)

Cited documents:

US4542193 US5281482 EP0591803 XP002207349 SU482524

Report a data error here

Abstract of **WO02079293**

The invention relates to novel resins, characterised by a component of hardenable urea derivatives, novel plastic cements obtained from the above; kits for production of the plastic cement; use of the resins or plastic cements in adhesives and novel methods of fixing, comprising the use of said resins or plastic cements.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 10. Oktober 2002 (10.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/079293 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/81, C08F 290/06

79341 Kenzingen (DE). **WEBER, Christian** [DE/DE]; Theodor-Strom-Weg 9, 79312 Emmendingen (DE). **SCHMIDT, Clemens** [DE/DE]; Hindenburgerstrasse 78,

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP02/02384

(22) Internationales Anmeldedatum:

5. März 2002 (05.03.2002)

(74) Anwalt: MAUCHER, BÖRJES & KOLLEGEN; Dreikönigstrasse 13, 79102 Freiburg i. Br. (DE).

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

101 15 587.5

29. März 2001 (29.03.2001) DE

(81) Bestimmungsstaaten (national): AU, BR, CN, CZ, CZ (Gebrauchsmuster), HU, JP, KR, NO, PL, RU, SG, SK, SK (Gebrauchsmuster), US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FISCHERWERKE ARTUR FISCHER GMBH & CO. KG [DE/DE]; Weinhalde 14-18, 72176 Waldachtal (DE).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

79211 Denzlingen (DE).

 vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VOGEL, Martin [DE/DE]; Landstrasse 3, 79286 Glottertal (DE). GRÜN, Jürgen [DE/DE]; Im Grün 8, 79268 Bötzingen (DE). SCHÄTZLE, Joachim [DE/DE]; Oberer Zirkel 63,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: VINYLESTER CARBAMIDE

(54) Bezeichnung: VINYLESTER-HARNSTOFF

(57) Abstract: The invention relates to novel resins, characterised by a component of hardenable urea derivatives, novel plastic cements obtained from the above; kits for production of the plastic cement; use of the resins or plastic cements in adhesives and novel methods of fixing, comprising the use of said resins or plastic cements.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft neue Harze, die durch einen Gehalt an härtbaren Harnstoffderivaten gekennzeichnet sind; neue mit diesen erhältliche Kunstmörtel; Kits zur Herstellung der Kunstmörtel; die Verwendung der Harze oder Kunstmörtel in der Befestigungstechnik; sowie neue Verfahren zur Befestigung, welche die Verwendung dieser Harze oder Kunstmörtel umfassen.



WO 02/079293 PCT/EP02/02384

Vinylester-Harnstoff

Zusammenfassung der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue Harze, die durch einen Gehalt an härtbaren Harnstoffderivaten gekennzeichnet sind; neue mit diesen erhältliche Kunstmörtel; Kits zur Herstellung der Kunstmörtel; die Verwendung der Harze oder Kunstmörtel in der Befestigungstechnik; sowie neue Verfahren zur Befestigung, welche die Verwendung dieser Harze oder Kunstmörtel umfassen.

10 Hintergrund der Erfindung

Bekannt sind Mörtelmassen zur Befestigung von Verankerungsmitteln in festen Aufnahmewerkstoffen, die durch einen Gehalt an radikalisch härtbaren Vinylesterurethanharzen gekennzeichnet sind (EP 0 432 087). Die Vinylesterurethanharze dienen der Ver-15 besserung der Festigkeitseigenschaften der resultierenden Mörtelmassen. Wünschenswert wären verbesserte Adhäsionseigenschaften vor allem bei Verwendung feuchter oder nasser Untergründe, bessere Aushärtungseigenschaften bei tieferen Temperaturen und/oder eine verbesserte Nachhärtung. US 4,223,099 er-20 wähnt Formteil-Zusammensetzungen, die ein terminal ungesättigtes Polyurethan, eine Vinyl- oder Vinylidenverbindung, die mit dem Polyurethan copolymerisiert werden kann, und 3-25 % eines gummielastischen Polymers, das eine Glasübergangstemperatur zwischen -90 und 10 °C hat, umfassen. Lediglich Urethanver-25 bindungen werden exemplifiziert und im Detail beschrieben. Die Kunststoffe sind wegen ihrer angestrebten Eigenschaften (insbesondere Elastizität) für die Herstellung von Mörteln nicht geeignet. Vor diesem Hintergrund ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, neue Harze als Basis für Kunstmörtelmassen

15

20

25

30

PCT/EP02/02384

zugänglich zu machen, welche die genannten Nachteile nicht aufweisen und darüber hinaus weitere vorteilhafte Eigenschaften haben.

5 Allgemeine Beschreibung der Erfindung

Überraschend wurde nun gefunden, dass neue Harze, die auf Harnstoffderivatbasis vorliegende Bestandteile umfassen, welche durch die unten genannten Reaktionen erhältlich sind, wobei jeweils noch weitere Reaktanden oder Zusätze Anwendung finden können, zur Herstellung von Kunstmörteln (Verbundmörteln) geeignet sind, die sehr positive Eigenschaften haben.

Insbesondere weisen diese Kunstmörtel sehr gute Adhäsionseigenschaften auch bei nassem oder feuchtem Untergrund, eine erhöhte Polarität und eine verbesserte Tieftemperaturhärtung gegenüber Urethanverbindungen sowie eine sehr hohe Alkali- und Chemikalienstabilität auf. Außerdem zeigen sie sehr gute Nachhärtung und können, beispielsweise durch Einsatz polarerer oder unpolarerer Edukte, die besser an polaren bzw. unpolaren Untergründen haften, flexibel an die jeweiligen Bedürfnisse angepasst werden.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

Die Erfindung betrifft Harze, die härtbare Harnstoffderivate umfassen, welche

(i) durch Reaktion einer oder mehrerer härtbarer Verbindungen, welche eine (bevorzugt) oder mehrere Gruppen ausgewählt aus primären und sekundären Aminogruppen und Mercapto tragen, mit einem oder mehreren Di- (bevorzugt) oder Polyisocyanaten, optional nach der oder gleichzeitig mit der Bildung von Präpolymeren in Gegenwart von einem oder mehreren jeweils dioder höherfunktionalen Alkoholen, Aminen oder Aminoalkoholen; oder

(ii) umgekehrt durch Reaktion einer oder mehrer radikalisch, anionisch oder kationisch härtbarer Verbindungen, welche eine (bevorzugt) oder mehrere Isocyanatogruppen tragen, mit einer oder mehreren zwei (bevorzugt) oder mehrere Gruppen ausgewählt aus primären und sekundären Aminogruppen und Mercapto tragenden organischen Verbindungen;

erhältlich sind, wobei jeweils noch weitere Reaktanden oder Zusätze Anwendung finden können;

neue mit diesen erhältliche Kunstmörtel;

10 Kits zur Herstellung dieser Kunstmörtel;

die Verwendung der Harze oder Kunstmörtel in der Befestigungstechnik; sowie

neue Befestigungsverfahren, welche die Verwendung dieser Harze oder Kunstmörtel um-

15 fassen.

5

Die im Rahmen der vorliegenden Offenbarung verwendeten allgemeinen Ausdrücke und Definitionen haben vorzugsweise die nachstehend genannten Bedeutungen, wobei vor- und nachstehend die spezifischeren Bedeutungen an Stelle der allgemeineren Ausdrücke und Definitionen eingesetzt werden können, was zu bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung führt:

"Ferner" bedeutet "in einer breiteren, insbesondere weniger bevorzugten Ausführungsform der Erfindung". "Umfassend" bedeutet "mindestens enthaltend", so dass noch weitere Komponenten vorliegen können, oder steht vorzugsweise für "enthaltend". "Ein oder mehrere" bedeutet vorzugsweise "ein bis vier, insbesondere "ein bis drei", vor allem "ein oder zwei".

30

25

20

Wo auf die Masse des fertigen Kunstmörtels oder den fertigen Kunstmörtel Bezug genommen wird, ist vorzugsweise die Gesamtmasse aller Komponenten des Kunstmörtels gemeint.

15

20

Unter einem Harz sind vorzugsweise solche Zusammensetzungen zu verstehen, welche wie oben oder vorzugsweise unten beschrieben einen Gehalt an härtbaren Harnstoffderivaten haben und ferner einen oder mehrere weitere Zusätze außer Initiatoren enthalten können. Von den Zusätzen sind Reaktivverdünner, Füllstoffe, Beschleuniger und Inhibitoren bevorzugt, die inbesondere in den unten als bevorzugt genannten Mengen zugesetzt sind.

Primäres und/oder sekundäres Amino-tragende radikalisch oder 10 ferner anionisch oder kationisch härtbare Verbindungen sind vorzugsweise wie folgt definiert:

Die primäre(n) und/oder sekundäre(n) Aminogruppe(n) ist (/sind) gebunden an einen Rest, der eine oder mehrere Doppelbindungen enthält, welche polymerisierbar sind. Solche Reste sind insbesondere die Ester, ferner Thioester oder Amide, von Vinylgruppen oder substituierte Vinylgruppen tragenden Säuren, welche die primären oder vorzugsweise sekundäre(n) Aminogruppe(n) am Rest der zum Ester, dem Thioester oder dem Amid beitragenden Alkohol-, Thiol- oder Amin-Komponente tragen.

Die Reste von Estern, Thioestern oder Amiden Vinylgruppen tragender Säuren sind insbesondere solche der Formel (A),

$$R_1$$
 R_2
 K
 Y
 K
 Y
 K
 Y

worin

 R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Niederalkyl, insbesondere Wasserstoff oder Methyl, bedeuten; oder R_3 Cyano bedeutet und R_1 und R_2 die zuletzt genannten Bedeutungen haben (dann vor allem anionische Polymerisation);

15

20

25

30

K und L unabhängig voneinander für Sauerstoff oder ferner für Schwefel oder für NL* stehen, worin L* Wasserstoff oder einen Rest ausgewählt aus Alkyl, insbesondere Niederalkyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl und Arylniederalkyl bedeutet, welche unsubstituiert oder substituiert sind; und

5

Y für unsubstituiertes oder substituiertes Alkylen, unsubstituiertes oder substituiertes Cycloalkylen, Arylen, Heteroarylen,
Heteroalkylen oder einen unsubstituierten oder substituierten
gemischt aliphatisch/aromatischen, aliphatisch/alicyclischen
oder aliphatisch/heterocyclischen divalenten Rest steht;
oder K und Y gemeinsam oder K allein ein über Stickstoff gebun-

oder K und Y gemeinsam oder K allein ein über Stickstoff gebun denes divalentes Heterocyclyl bedeuten.

Primäres Amino steht für -NH2. Eine sekundäre Aminogruppe ist eine substituierte Aminogruppe, welche im ungeladenen Zustand noch einen N-gebundenen Wasserstoff trägt; als N-Substituent kommt Alkyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl, Arylalkyl, Heteroaryl oder Heteroarylalkyl in Betracht, welche jeweils substituiert oder vorzugsweise unsubstituiert sein können. Eine sekundäre Aminogruppe kann auch eine Iminogruppe sein, die Bestandteil eines N-haltigen Heterocyclylrests ist.

Besonders bevorzugt als sekundäre Aminogruppe ist eine solche der Formel (B),

$$-N(-R)H$$
 (B)

worin R für Alkyl, insbesondere Niederalkyl, in erster Linie α -verzweigtes Niederalkyl, vor allem Isopropyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, für Cycloalkyl, wie Cylopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, für Cycloalkyl-alkyl, insbesondere für Cyclohexylmethyl, für Aryl, insbesondere für Phenyl, oder

30

für Arylniederalkyl, insbesondere Phenylniederalkyl, wie Benzyl, steht, insbesondere für Niederalkyl.

Mercapto tragende Verbindungen sind insbesondere Verbindungen wie die oben genannten primäres Amino und/oder sekundäres Amino tragenden Verbindungen, worin anstelle einer oder mehrerer der freien oder sekundären Aminogruppen je eine Mercaptogruppe vorliegt.

10 Es ist auch möglich, dass derartige Verbindungen Kombinationen von primären und sekundären Aminogruppen, von primären oder sekundären Aminogruppen und Mercaptogruppen oder aller drei dieser Typen tragen. Bevorzugt sind solche dieser Verbindungen, die eine primäre oder (vorzugsweise) sekundäre Aminogruppe tragen und gegebenenfalls eine oder mehrere unabhängig voneinander aus primärem Amino, sekundärem Amino und Mercapto ausgewählte Gruppen. Besonders bevorzugt sind jedoch Verbindungen, die nur eine oder mehrere Gruppen eines dieser drei Typen tragen, insbesondere solche, die eine oder mehrere primäre oder sekundäre Aminogruppen tragen, vor allem solche, die eine (besonders bevorzugt) oder mehrere sekundäre Aminogruppen tragen.

Di- oder Polyisocyanate sind insbesondere aliphatische (erhöhen die Flexibilität), cycloaliphatische oder aromatische Di- oder Poly-, vor allem Di-, Tri- oder Tetra-isocyanate (dienen der Kettenversteifung), insbesondere Hexandiisocyanat, Dimethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanoatobutan, 1,5-Diisocyanato-2-methylpentan, 1,8-Diisocyanatooctan, 1,12-Diisocyanatododecan, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan (H12-MDI), Isophorondiisocyanat, 1-Methylcyclohexan-2,4- oder -2,6-diisocyanat, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat, oder vor allem Aryl-di- oder Aryl-polyisocyanate, insbesondere Toluoldiisocyanat, z.B. Toluol-2,4- oder -2-6-diisocyanat,

PCT/EP02/02384

Diisocyanatodiphenylmethan, insbesondere 4,4'-Methylenbis(phenylisocyanat) (MDI), 4,4'-Isopropyliden-diphenylisocyanat, 2,4,4'-triisocyanato-diphenylmethan, Xylylol-1,3- oder -1,4-diisocyanat; oder Rohpolyisocyanate, herstellbar durch Anilin/Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung (vgl. Ullmann, Verlag Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 303-305); oder Präpolymere mit zwei oder Isocyanatogruppen; oder Gemische von zwei oder mehr der genannten Di- oder Polyisocyanate. Besonders bevorzugt sind Diisocyanate oder ferner (zur verstärkten Vernetzung als sternförmige Moleküle) Triisocyanate.

Die zuletzt genannten Präpolymere mit zwei oder mehr Isocyanatogruppen sind insbesondere solche, die durch Reaktion 15 ausgehend von Di- oder Polyisocyanaten, insbesondere den im letzten Absatz genannten außer den Präpolymeren selbst, mit jeweils di- oder höherfunktionalen Alkoholen (Di- oder Polyolen), di- oder höherfunktionalen Aminen oder di- oder höherfunktionalen Aminolen, oder Gemischen von zwei oder mehr davon, 20 stehen. Hydroxyalkohole sind dabei insbesondere di- oder höherfunktionale Alkohole, z.B. Folgeprodukte des Ethylen- oder Propylenoxids, wie Ethandiol, Di- bzw. Triethylenglykol, Propan-1,2- oder -1-3-diol, Dipropylenglykol, andere Diole, wie 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 2-25 Ethylpropan-1, 3-diol oder 2, 2-Bis (4-hydroxycyclohexyl)-propan, Triethanolamin, Bisphenol A oder Bisphenol F oder deren Oxyethylierungs-, Hydrierungs- und/oder Halogenierungsprodukte, höherwertige Alkohole, wie z.B. Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol und Pentaerythrit, hydroxylgruppenhaltige Polyether, z.B. Oligomere aliphatischer oder aromatischer Oxirane und/oder 30 höherer cyclischer Ether, z.B. Ethylenoxid, Propylenoxid, Styroloxid und Furan, Polyether mit jeweils endständigem Hydroxy, die in der Hauptkette aromatische Struktureinheiten

enthalten, z.B. die des Bisphenol A bzw. F, hydroxylgruppenhaltige Polyester auf der Basis der oben genannten Alkohole bzw. Polyether und Dicarbonsäuren bzw. ihrer Anhydride, z.B. Adipinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetra-Hexahydrophthalsäure, Endomethylentetrahydrophthalsäure, Tetrachlorphthalsäure oder Hexachlor-endomethylen-tetrahydrophthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, bacinsäure oder dergleichen. Besonders bevorzugt sind Hydroxylverbindungen mit Kettenversteifung bewirkenden aromatischen 10 Struktureinheiten, Hydroxyverbindungen mit ungesättigten Komponenten zur Erhöhung der Vernetzungsdichte, wie Fumarsäure, oder verzweigte oder sternförmige Hydroxyverbindungen, insbesondere drei-bzw. höherfunktionale Alkohole und/ oder Polyether bzw. Polyester, die deren Struktureinheiten enthalten. Besonders be-15 vorzugt sind Niederalkandiole (ergeben divalente Reste -O-Niederalkylen-O-). Di- oder höherfunktionale Aminoalkohole sind Verbindungen, die insbesondere eine oder mehrere Hydroxy- und eine oder mehrere Aminogruppen in ein und demselben Molekül enthalten. Bevorzugte Beispiele sind aliphatische Aminole, insbesondere Hydroxyniederalkylamine (ergeben Reste -NH-Nieder-20 alkylen-0oder -O-Niederalkylen-NH-), wie Ethanolamin, Diethanolamin oder 3-Aminopropanol, oder aromatische Aminole, wie 2-, 3- oder 4-Aminophenol. Di- oder höherfunktionale Amine sind organische Aminoverbindungen mit 2 oder mehr Aminogruppen, 25 insbesondere Hydrazin, N,N'-Dimethylhydrazin, aliphatische Dioder Polyamine, insbesondere Niederalkandiamine (ergeben Reste -NH-Niederalkyl-NH-), wie Ethylendiamin, 1,3-Diaminopropan, Tetra- oder Hexamethylendiamin oder Diethylentriamin, oder aromatische Di- oder Polyamine, wie Phenylendiamin, 2,4- und 2,5-p-Di-30 2,6-Toluoldiamin, Benzidin, o-Chlorbenzidin, chlorphenylendiamin, 3,3'-Dichlor-4,4'-diamino-diphenylmethan 4,4'-Diaminodiphenylmethan, Polyetherdiamine (Polyethylenoxide mit endständigen Aminogruppen), oder

9

phenyl/Polymethylen-polyamine, die durch Kondensation Anilinen mit Formaldehyd erhältlich sind. Es können auch Mischungen von zwei oder mehr der genannten jeweils di- oder höherfunktionalen Alkohole (bevorzugt), Amine oder Aminoalkohole vorliegen. Besonders bevorzugt sind Diole oder Triole, ferner Aminoalkohole, Diaminoalkohole, Aminodiole, Diamine oder Triamine, insbesondere die spezifisch genannten. Die Diole, Aminole und Diamine sind besonders bevorzugt, ihnen können ferner (als Sternträger) Triole, Diaminoalkohole, Aminodiole oder Triamine beigefügt sein. Das Attribut "jeweils di- oder höherfunktional" betrifft dabei alle danach genannten Verbindungen bis hin zu und einschließlich derjenigen, die durch "und", "oder" oder "und/oder" von der vorhergehenden abgetrennt ist, also nicht nur das erste Glied der jeweiligen Aufzählung.

15

10

5

Die Bildung (Herstellung) der Präpolymeren kann gleichzeitig mit der Umsetzung zu den erfindungsgemässen härtbaren Harnstoffderivaten oder vor dieser Umsetzung separat erfolgen.

20

25

30

Bei vorheriger Herstellung ist darauf zu achten, dass aufgrund der Molverhältnisse endständig noch zwei oder mehr Isocyanatogruppen vorliegen können, beispielsweise durch Einsatz der Hydroxyalkohole, Aminole und/oder Aminoamine im Unterschuss gegenüber den Di- oder Polyisocyanaten. Auch bei gleichzeitiger Reaktion werden die Molverhältnisse der Reaktionskomponenten vorzugsweise so gewählt, dass nicht zu viele der radianionisch oder kationisch härtbaren Verbindungen, welche eine oder mehrere sekundäre Aminogruppen tragen, wesend sind, da diese sonst einen frühen Kettenabbruch für die Präpolymeren bewirken.

In einer radikalisch, anionisch oder kationisch härtbaren Verbindung, die eine oder mehrere, inbesondere eine, Isocyanatogruppen trägt, ist diese Gruppe an einen Rest gebunden, der eine oder mehrere Doppelbindungen enthält, welche polymerisierbar sind. Solche Reste sind insbesondere die Ester, ferner Thioester oder Amide, von Vinylgruppen oder substituierte Vinylgruppen tragenden Säuren, welche die Isocyanatogruppe(n) am Rest der zum Ester, dem Thioester oder dem Amid beitragenden Alkohol-, Thiol- oder Amin-Komponente tragen.

10

5

Die Isocyanate von Estern, Thioestern oder Amiden Vinylgruppen tragender Säuren sind insbesondere solche der Formel (A*),

$$R_1$$
 R_2
 K
 $Y-N=C=O$
 (A^*)

15 worin

 R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Niederalkyl, insbesondere Wasserstoff oder Methyl, bedeuten, oder R_3 Cyano bedeutet und R_1 und R_2 die zuletzt genannten Bedeutungen haben (dann vor allem anionische Polymerisation);

- 20 K und L unabhängig voneinander für Sauerstoff oder ferner für Schwefel oder für NL* stehen, worin L* Wasserstoff oder einen Rest ausgewählt aus Alkyl, insbesondere Niederalkyl, Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl und Arylniederalkyl bedeutet, welche unsubstituiert oder substituiert sind; und
- Y für unsubstituiertes oder substituiertes Alkylen, unsubstituiertes oder substituiertes Cycloalkylen, Arylen, Heteroarylen, Heteroalkylen oder einen unsubstituierten oder substituierten gemischt aliphatisch/aromatischen, aliphatisch/

alicyclischen oder aliphatisch/heterocyclischen divalenten Rest steht;

11

oder K und Y gemeinsam oder K alleine ein über Stickstoff gebundenes divalentes Heterocyclyl bedeuten. Beispiele für die Herstellung und bevorzugte derartige Verbindungen finden sich in EP 0 315 876, welche hier insbesondere diesbezüglich durch Bezugnahmen inkorporiert wird. Bevorzugtes Beispiel ist Isocyanatoethylmethacrylat.

10 Zwei oder mehr primäre oder sekundäre Aminogruppen oder ferner Mercaptogruppen tragende organische Verbindungen sind insbesondere solche organische Verbindungen, die zwei oder ferner mehrere Mercaptogruppen, vorzugsweise unsubstituierte Aminogruppen und/oder insbesondere substituierte Aminogruppen, die 15 im letzteren Fall im ungeladenen Zustand nur noch ein Wasserstoffatom am Stickstoff gebunden haben, tragen, insbesondere wie oben definiert, vorzugsweise Aminogruppen oder insbesondere sekundäre Aminogruppen der Formel (B), wie oben definiert. Die zwei oder mehr dieser Gruppen tragenden Verbindungen sind ins-20 besondere aliphatische (erhöhen die Flexibilität), cycloaliphatische oder aromatische (dienen der Kettenversteifung) Di- oder Poly-, vor allem Di-, Tri- oder Tetra-(GR) tragende Verbininsbesondere Di-(GR)-Hexan, -1,4-butan, dungen, methylpentan, -1,8-octan, -1,12-dodecan, -4,4'-dicyclohexyl-25 methan, -Isophoron, -2,4- oder -2,6-(1-Methylcyclohexan), oder vor allem Aryl-di- oder Aryl-poly(GR), insbesondere Di-(GR)-Toluol, -diphenylmethan, 2,4,4'-tri-(GR)-diphenylmethan, Xylylol-1,3- oder -1,4-dii-(GR), wobei (GR) jeweils für Amino, sekundäres Amino oder Mercapto steht, insbesondere für primäres 30 oder vorzugsweise sekundäres Amino.

Halogen steht insbesondere für Fluor, Chlor, Brom oder Iod.

25

30

Das Präfix "Nieder" bedeutet, dass der betreffende Rest vorzugsweise bis zu 7, insbesondere bis zu 4 Kohlenstoffatome aufweist.

- Unsubstituiertes oder substituiertes Alkylen ist vorzugsweise C₁-C₂₀-Alkylen, insbesondere Niederalkylen, welches unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, insbesondere bis zu drei, unabhängig voneinander vorzugsweise aus Halogen, Niederalkyl, wie Methyl oder Ethyl, Phenyl, Phenylniederalkyl, Niederalkoxy, Phenyloxy, Phenylniederalkoxy, Niederalkoxycarbonyl, Phenyloxycarbonyl, Phenylniederalkoxycarbonyl, Nitro und Cyano ausgewählte Substituenten substituiert ist. Bevorzugt sind Ethylen oder 1,3-Propylen.
- Unsubstituiertes oder substituiertes Cycloalkylen ist vorzugsweise $C_3-C_{12}-$, insbesondere $C_4-C_8-Cycloalkylen$, insbesondere Cyclopentanylen, Cyclohexanylen oder Cycloheptanylen, welches unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, insbesondere bis zu drei, der als Substituenten für substituiertes Alkylen genannten Substituenten substituiert ist.

Arylen ist insbesondere das divalente Radikal eines mono- bis pentacyclischen aromatischen Rests mit 6 bis 30, vorzugsweise mit 6 bis 25 Kohlenstoffatomen, welcher unsubstituiert oder substituiert ist, vorzugsweise wie für substiuiertes Alkylen beschrieben, und ist insbesondere Phenylen, durch Niederalkyl substituiertes Phenylen, wie Methylphenylen, das divalente (vorzugsweise 4,4'-) Radikal von Diphenylmethan, Diphenylniederalkyl-methan, Diphenyl-diniederalkyl-methan, Diphenylpolyhalogenoniederalkyl)-methan oder Diphenyl-(mono- oder bis (mono- oder polyhalogenoniederalkyl) -methan, insbesondere das divalente (vorzugsweise 4,4-) Radikal von Diphenylmethan, 1,1-Diphenylethan, 2,2-Diphenyl-propan oder 2,2-Diphenyl-

10

15

20

1,1,1,3,3,3-trifluorpropan; das divalente, über die beiden Phenylsubstituenten gebundene Radikal von 1,1-Dimethyl-3-methyl-3-(4-phenyl)-5-indan oder das divalente, über die beiden Phenylsubstituenten gebundene Radikal von 9,9-di-(4-phenyl)-fluoren.

Heteroarylen ist vorzugsweise das divalente Radikal eines mindestens einen Heterocyclus enthaltenden monobis pentacyclischen Reste mit einem oder mehreren Ringheteroatomen, inbesondere 1 bis 3 Ringheteroatomen ausgewählt aus N, S und O, welcher unsubstituiert oder substituiert ist, vorzugsweise wie für substituiertes Alkylen beschrieben, und ist beispielsweise Piperidinylen, Piperazinylen, Pyridin-2,6-ylen, 2-Methylpyridin-2,4-ylen, Phenazin-2,3-ylen, das über Phenylsubstituenten gebundene divalente Radikal von 2,5-di(4phenyl)-1,3,4-oxadiazol oder -thiadiazol.

Heteroalkyl ist verzweigtes oder insbesondere lineares Alkyl mit bis zu 100, vorzugsweise mit bis zu 20 Kettenatomen, von denen eines oder mehrere Heteroatome, insbesondere N, S oder O sein können, die übrigen sind Kohlenstoffatome. Beispiele sind Polyoxyethylen- oder -propylenreste oder Polythioethylen- oder propylenreste.

In einem unsubstituierten oder substituierten gemischt aliphatisch/aromatischen, aliphatisch/alicyclischen oder aliphatisch/heterocyclischen das divalente Radikal von divalenten Rest ist der aliphatische Teil vorzugsweise ein Alkylenrest wie oben definiert, insbesondere Methylen, während der aromatische Teil vorzugsweise Arylen, der alicyclische Teil vorzugsweise wie Cycloalkylen und der heterocyclische Teil vorzugsweise wie Heteroarylen definiert ist.

Alkyl ist insbesondere C_1 - C_{24} -, insbesondere C_1 - C_{12} -, vor allem Niederalkyl, welches ein- oder mehrfach verzweigt oder unverzweigt (linear) ist, und unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, insbesondere bis zu drei, der als Substituenten für substituiertes Alkylen genannten Substituenten substituiert ist. Bevorzugt sind Methyl, Ethyl, n- oder Iso-propyl, oder n-, Iso- oder tert-Butyl.

Cycloalkyl ist vorzugsweise $C_3-C_{12}-$, insbesondere C_4-C_8- Cycloalkyl, insbesondere Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl, welches unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, insbesondere bis zu drei, der als Substituenten für substituiertes Alkylen genannten Substituenten substituiert ist.

15

20

25

5

Cycloalkylalkyl ist vorzugsweise C_4 - C_{16} -, insbesondere C_4 - C_8 -Cycloalkylalkyl, insbesondere Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl oder Cycloheptylmethyl, und ist unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, insbesondere bis zu drei, der als Substituenten für substituiertes Alkylen genannten Substituenten substituiert.

Aryl ist ein mono- bis pentacyclischer aromatischer Rest mit 6 bis 30, vorzugsweise mit 6 bis 25, insbesondere mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen, welcher unsubstituiert oder substituiert ist, vorzugsweise wie für substituiertes Alkylen beschrieben, vor allem Phenyl oder Naphthyl.

Arylalkyl hat vorzugsweise 7 bis 37, insbesondere 7 bis 16
30 Kohlenstoffatome, mit Aryl und Alkyl wie vorstehend definiert,
und ist unsubstituiert oder durch einen oder mehrere, insbesondere bis zu drei, der als Substituenten für substituiertes
Alkylen genannten Substituenten substituiert.

Heteroaryl ist ein mindestens einen Heterocyclus enthaltender mono- bis pentacyclischer Rest mit einem oder mehreren Ringheteroatomen, inbesondere 1 bis 3 Ringheteroatomen ausgewählt aus N, S und O, welcher unsubstituiert oder substituiert ist, vorzugsweise wie für substituiertes Alkylen beschrieben, und ist beispielsweise Pyrrolyl, Thiazolyl, Oxazolyl oder Pyridyl.

In Heteroarylalkyl ist Heteroaryl unsubstituiert oder substituiert und vorzugsweise wie zuletzt definiert und über einen unverzweigten oder verzweigten Alkylenrest, wie für Alkylen definiert, vorzugsweise endständig, insbesondere an Methylen, gebunden.

15 Ein N-haltiger Heterocyclylrest ist insbesondere ein mono- bis bipenta-, vorzugsweise mono-, oder tricyclischer bis 20, vorzugsweise Heterocyclylrest mit 4 5 bis Ringatomen, mit ein oder mehreren, vorzugsweise bis zu drei, Ringheteroatomen, vorzugsweise ausgewählt aus N, O und S, der unsubstituiert oder substituiert durch einen oder mehrere, vor-20 zugsweise bis zu drei, Substituenten, insbesondere unabhängig voneinander ausgewählt aus Halogen, Niederalkyl, wie Methyl oder Ethyl, Phenyl, Phenylniederalkyl, Niederalkoxy, Phenyloxy, Phenylniederalkoxy, Niederalkoxycarbonyl, Phenyloxycarbonyl, 25 Phenylniederalkoxycarbonyl, Nitro und Cyano vorliegt, vorzugsein ungesättigter Heterocyclylrest, beispielsweise Piperidino, Piperazino, Morpholino, Thiomorpholino oder dergleichen. Divalentes Heterocyclyl ist vorzugsweise entsprechendes Heterocyclylen. Vorzugsweise handelt es sich um Heterocyclylen mit mindestens einem oder zwei Ringstickstoffatomen, 30 insbesondere die oben jeweils unter diese Definition fallenden spezifisch genannten Reste.

16

PCT/EP02/02384

Der Gehalt an härtbaren Harnstoffderivaten in den erfindungsgemässen Harzen ist vorzugsweise so bemessen, dass er, bezogen auf den fertigen Kunstmörtel, in einem Bereich von 0,5 bis 95, vorzugsweise von 5 bis 70 Gew.-% vorliegt.

5

Zu den weiteren Reaktanden zählen insbesondere Reaktivverdünner (Comonomere), mit denen bei der Härtung die neuen auf Harnstoffderivatbasis vorliegenden Bestandteile anstelle der oder parallel zur Reaktion mit sich selbst reagieren können. Als 10 Reaktivverdünner können alle hierfür geeigneten olefinisch ungesättigten Verbindungen, insbesondere vinylgruppen schließlich methacryl- oder acrylgruppen-) umfassende Verbindungen, beispielsweise Styrol, Divinylbenzol, Mono-, Di- und Triacrylate oder -methacrylate, wie Methacrylsäuremethylester, 15 Methacrylasäure-isopropylester, Methacrylsäure-isobutylester, Hexandioldiacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat (2-HPMA), Butandioldimethacrylat (BDDMA), Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA), Trimethylolpropantrimethacrylat oder tert-Butylaminoethylmethacrylat oder 20 Vinylacetat; ferner Alkylmethycrylate (z.B. C_{10} - C_{20} -Alkyl, Edukte für "Kammpolymere") oder Polyoxyethylen-Methacrylate, acrylate, -4-styrylalkyl(insbesondere -methyl-)ester, oder -fumarate, p-n-Alkyl-styrol, n-Alkylvinylether, N-(n-Alkyl)maleimid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcarbazol, 25 N, N-Dimethyl-cyanofumarat, α -Methylstyrol, Inden oder Furan; oder dergleichen, oder Mischungen davon Verwendung finden. Diese liegen vorzugsweise, bezogen auf den fertigen Kunstmörtel, in einem Anteil von 1 bis 80 Gewichtsprozent (Gew.-%), insbesondere von 5 bis 60 Gew.-%, vor.

30

Die Harze, welche die neuen auf Harnstoffderivatbasis vorliegenden Bestandteile umfassen, können vorbeschleunigt sein mit z.B. für kalthärtende Ungesättigte Polyester (UP) üblichen

WO 02/079293 PCT/EP02/02384

17

Vorbeschleunigern, insbesondere mit tertiären aromatischen Aminen oder Schwermetallsalzen. Von den tertiären aromatischen sind insbesondere N,N-Diniederalkyl- oder (hydroxyniederalkyl (z.B. hydroxyethyl))-aniline, -toluidine oder - xylidine, insbesondere N, N-Dimethyl- oder N, N-Diethylanilin, N,N-Dimethyl- oder N,N-Diethyl-toluidine oder xylidine, wie N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Diisopropylinden-ptoluidin oder N, N-Bis (hydroxyethyl) -xylidin oder -toluidin, als Schwermetallsalze beispielsweise Carbonsäuresalze Übergangsmetallen, wie Kobaltoctanoat, Kobaltnaphthenat oder organische Vanadiumsalze möglich. Diese Beschleuniger liegen, bezogen auf den fertigen Kunstmörtel, vorzugsweise in einer Konzentration bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 2 Gew.-%, vor.

15

10

Zur Inhibierung können den vorbeschleunigten Harzen oder den härtbaren Verbindungen Inhibitoren, insbesondere freie oder sterisch gehinderte Chinone, Hydrochinone oder Mono-, Di- oder Trimethylhydrochinone, oder Phenole, wie 4,4'-bis(2,6-di-tert-butylhydrochinone, oder Phenole, wie 4,4'-bis(2,6-di-tert-butylhydrochinone), 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol oder p-Methoxyphenol, Phenothiazine oder dergleichen zugesetzt sein. Die Inhibitoren liegen vorzugsweise, bezogen auf die Masse des fertigen Kunstmörtels, in einer Menge von bis zu 2 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, vor.

Als weitere Zusätze kommen insbesondere Füllstoffe zum Einsatz, insbesondere mineralische oder mineralähnliche Füllstoffe, wie Quarz, Glas, Porzellan, Korund, Keramik, Talkum, Kieselsäure (z.B. pyrogene Kieselsäure), Silikate, Ton, Titandioxid, Kreide, Basalt, Schwerspat, Feldspat, Aluminiumhydroxid, Granit oder Sandstein, polymere Füllstoffe, wie Duroplaste, hydraulisch härtbare Füllstoffe, wie Gips, Branntkalk oder

10

Zement (z.B. Portland- oder Tonerdzement), Metalle, wie Aluminium, Ruß, ferner Holz, mineralische oder organische Fasern, oder dergleichen, oder Gemische von zwei oder mehr davon. Die Füllstoffe können in beliebigen Formen vorliegen, beispielsweise als Pulver oder Mehl, oder als Formkörper, z.B. in Zylinder-, Ring-, Kugel-, Plättchen-, Stäbchen-, Sattel- oder Kristallform, oder ferner in Faserform, und die entsprechenden Grundteilchen haben vorzugsweise einen maximalen Durchmesser von 0,001 bis 10 mm. Füllstoffe sind, bezogen auf die Masse des fertigen Kunstmörtels, vorzugsweise in einer Menge von insgesamt 3 bis 85, vorzugsweise von 5 bis 70 Gew.-% vorhanden.

Weitere denkbare Zusätze sind ferner Thixotropierungsmittel, z.B. pyrogene Kieselsäure, Farbstoffe oder Pigmente, Weich-15 macher, wie Phthalsäure- oder Sebacinsäureester, Stabilisatoren, Antistatikmittel, Verdickungsmittel oder dergleichen, welche insgesamt vorzugsweise, bezogen auf den fertigen Kunstmörtel, in einer Menge von bis zu 15, vorzugsweise zwischen 0,01 und 5 Gew.-%, vorliegen. Auch Lösungsmittel 20 können, vorzugsweise in einer Menge bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf den fertigen Kunstmörtel, beispielsweise von 1 bis 20 Gew .-용, Niederalkylketone, vorliegen, wie z.B. Diniederalkyl-niederalkanoylamide, wie Dimethylacetamid, Niederalkylbenzole, wie Xylole oder Toluol, Phthalsäureester 25 oder Paraffine, oder Wasser.

Für die Härtung finden anionische, kationische oder radikalische Initiatoren Verwendung.

Als Initiator für die Härtung der Harze finden im Falle der radikalischen Polymerisation radikalbildende Verbindungen Verwendung, in erster Linie organische Peroxide, wie Diacylperoxide,
z.B. Diacetylperoxid, Benzoyl- oder Bis(4-chlorobenzoyl)

WO 02/079293 PCT/EP02/02384

Ketonperoxide, wie Methylethylketonperoxid Cyclohexanonperoxid, oder Alkylperester, wie tert-Butvlperbenzoat, Verwendung, oder ferner Azoinitiatoren, Azonitrile, z.B. Azobisisobutyronitril oder 2,2'-Azobis(2,4-5 dimethylvaleronitril, wie Azoester, Dimethyl-2,2'azobisisobutyrat, Azoamide, wie 2,2'-Azobis[2-methyl-N-(2hydroxyethyl)propionamid], Azoalkane, wie 2,2'-Azobis(2-methylpropan), Azoamidine, wie 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid, oder Azoimidazoline, wie 2,2'-Azobis[2-(2-10 imidazolin-2-yl)propan[-dihydrochlorid, oder Persulfate oder Perborate, sowie Mischungen davon, in Frage. Die Initiatoren können in reiner Form, beispielsweise tert-Butylperbenzoat, oder vorzugsweise phlegmatisiert, z.B. mit Gips, Kreide, pyrogener Kieselsäure, Phthalaten, wie insbesondere 15 Dicyclohexylphthalat, Chlorparaffin oder dergleichen, gewünschtenfalls versetzt mit einem Füllstoff, insbesondere wie oben genannt, und/oder (insbesondere zur Herstellung einer Paste oder einer Emulsion) einem Lösungsmittel, insbesondere Wasser; wobei insbesondere der Initiator in einer Menge von 1 80, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-% und das Phlegma-20 tisierungsmittel in einer Menge von 1 bis 80, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Härter; Füllstoffe in einer Menge von 0 bis 50, vorzugsweise von 0 bis 20, beispielsweise von 5 bis 20 %; und/oder Lösungsmittel in 25 einer Menge von 0 bis 60, vorzugsweise von 20 bis 50 % vorliegen, und die Härter als Pulver (bevorzugt), Paste oder Emulsion eingesetzt werden.

Als Initiatoren für anionische Polymerisation (beispielsweise 30 bei α-Cyanoacrylaten verwendbar) dienen z.B. Metallalkyle, Alkoholate, Metallamide oder Metallhydroxide, z.B. Natriumamid, oder OH-Ionen aus Luftfeuchtigkeit oder Feuchtigkeit im Mauerwerk. Als Initiatoren für die kationische Polymersation, bei-

spielsweise im Falle von Vinylethern, eignen sich Lewis-Säuren, wie Borfluorid, Aluminiumchlorid, Titan(IV)-chlorid oder Zinn(IV)-chlorid. Die radikalische Polymerisation ist bevorzugt.

5

Der Begriff "Härter" beinhaltet vor- und nachstehend reine Initiatoren oder phlegmatisierte Härter (Initiatoren im engeren Sinne) mit oder ohne Füllstoffzusatz und/oder Lösungsmittelzusatz, mit anderen Worten, die komplette Härterkomponente.

10

30

Die Menge des Härters, bezogen auf die Masse des fertigen Kunstmörtels, liegt im Bereich von 0,1 bis 30, vorzugsweise von 0,5 bis 25 Gew.-%.

- Der Härter kann in der nicht härtbaren Komponente (insbesondere der Isocyanatkomponente) oder in geeigneter Weise, z.B. in mikroverkapselter Form, auch in der härtbaren Komponente eingearbeitet sein.
- Ein Kunstmörtel gemäss der Erfindung ist erhältlich durch Aushärtung eines Harzes mit einem Gehalt an härtbaren Harnstoffderivaten, wie oben oder vorzugsweise unten beschrieben, nach Zugabe eines Härters und gegebenenfalls weiterer Zusätze, beispielsweise das Produkt der Aushärtung innerhalb eines Loches, z.B. eines Bohrloches.

Die Herstellung des Kunstmörtels erfolgt vorzugsweise durch Vermischen des einen Gehalt an härtbaren Harnstoffderivaten oder deren Vorstufen aufweisenden Harzes, entweder in situ (beispielsweise in einem Loch, wie Bohrloch) oder zuvor ausserhalb desselben, beispielsweise innerhalb eines Statikmischers, mit einem Härter und gewünschtenfalls weiteren Zusätzen, wie vor- und nachstehend beschrieben.

30

Unter einem Kit zur Herstellung eines Kunstmörtels gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein solches zu verstehen, welches ein erfindungsgemäßes härtbare Harnstoffderivate umfassendes Harz umfasst; darunter ist insbesondere eine Ausrüstung zu verstehen, die es ermöglicht, die Komponenten zur Herstellung eines wie vor- und nachstehend beschrieben erhältlichen Mörtels ein erfindungsgemäßes, einen Gehalt an härtbaren Harnstoffderivaten aufweisendes Harz, den Härter (als Pulver, Paste oder Emulsion) und eventuell weitere Reaktanden und Zusätze an der 10 gewünschten Stelle, beispielsweise direkt vor oder in einem Loch, so zu vermischen und erforderlichenfalls einzubringen, dass dort die Aushärtung erfolgen kann. Hierbei kann es sich um getrennte, aber beispielsweise als Set, etwa in einer gemeinsamen Verpackung oder einem gemeinsamen Gebinde, angebotene Be-15 hältnisse für das Harz, den Initiator oder gegebenenfalls weitere Zusätze handeln, beispielsweise getrennte Flaschen, Ampullen, Tuben oder Kartuschen für die einzusetzenden Komponenten, um Zwei- oder Mehrkammerkartuschen (mit koaxial ineinander oder parallel nebeneinander angeordneten Kammern zur Aufnahme 20 der jeweiligen Komponente) oder Zwei- oder Mehrkammerpatronen aus Glas, aus Folien oder aus Kunststoff, oder Kombinationen von zwei oder mehr derartigen Behältnissen, ferner in Kombination mit Auspressgeräten, wie Ausdrückpistolen, und/oder Statikmischern oder Düsen/Kanülen zum Auspressen. Bevorzugt sind Kombinationen aus zwei Behältnissen, deren eines das Harz und gegebenenfalls weitere Zusätze, insbesondere Füllstoffe, Verdünnungsmittel und Beschleuniger, enthält, während andere den Härter, gegebenenfalls auch weitere Zusätze, die jedoch auch ganz oder teilweise in weiteren Behältnissen untergebracht sein können, enthält. Insbesondere im Falle von Patronen kann deren Wandmaterial, z.B. Glas, als weiterer Füllstoff nach Setz- oder Füllvorgang Bestandteil der resultierenden Kunstmörtel sein.

21

22

PCT/EP02/02384

Unter Befestigung ist vor allem eine Befestigung mit Hilfe von Verankerungsmitteln aus Metall (z.B. Hinterschneidanker, Gewindestangen oder Bolzenanker) oder einem anderen Material, wie Kunststoff oder Holz, in festen Aufnahmewerkstoffen, wie Mauerwerk, Platten, Pfeilern oder dergleichen (z.B. aus Beton, Naturstein, Mauerwerk aus Vollsteinen oder Lochsteinen, ferner Kunststoff oder Holz), insbesondere in Löchern, wie Bohrlöchern, zu verstehen.

10 Die Verwendung der erfindungsgemässen Harze mit einem Gehalt an härtbaren Harnstoffderivaten erfolgt in erster Linie durch deren Einbringung an Stellen, wo Befestigungsmittel verankert werden sollen, beispielsweise in Löcher, wie Bohrlöcher, wobei sie zuvor oder gleichzeitig mit einem Härter, vorzugsweise wie 15 oben beschrieben, und gewünschtenfalls mit weiteren Zusätzen, vorzugsweise wie oben beschrieben, versetzt und gemischt werden, insbesondere in den oben angegebenen Mengenverhältnissen. Die Durchmischung erfolgt im Falle von Patronen vorzugsweise durch das Einbringen des Verankerungsmittels, im Falle 20 der Verwendung von separaten Behältnissen oder insbesondere von Ausdrückpistolen mit Kartuschen, bei denen die Komponenten in einem Statikmischer vermischt werden, insbesondere kurz vor dem Einbringen des Verankerungsmittels.

Die Verwendung des Kunstmörtels erfolgt insbesondere durch dessen Einbringung in die gewünschten Stellen, an denen Verankerungsmittel befestigt werden sollen, insbesondere Löcher, wie Bohrlöcher, in nicht oder noch nicht vollständig ausgehärteter Form und seine endgültige Aushärtung in situ.

30

Neue Befestigungsverfahren, welche die Verwendung dieser Harze oder Kunstmörtel umfassen, sind insbesondere durch die in den vorstehenden beiden Absätzen genannten Verfahrensschritte ge-

23

PCT/EP02/02384

kennzeichnet. Die Befestigungsmittel, z.B. Anker, können beispielsweise durch Einschlagen, Drehen, Eindrücken oder Kombinationen davon eingebracht werden.

5 Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung:

Bei den nachstehenden bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung können anstelle allgemeiner Begriffe die vor- oder nachstehenden spezifischeren Definitionen eingesetzt werden, was besonders bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung definiert.

10

15

20

25

30

Die Erfindung betrifft vorzugsweise ein Harz, worin als für die Herstellungsvariante (i) genannte radikalisch, anionisch oder kationisch härtbare Verbindung, welche eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus primären Aminogruppen, sekundären Aminogruppen und Mercapto, insbesondere eine oder mehrere sekundäre Aminogruppen, trägt, ein Ester, Thioester oder Amid einer Vinylgruppen oder substituierte Vinylgruppen tragenden Säure Verwendung findet, welche die genannte(n) Gruppe(n) am Rest der zum Ester, Thioester oder Amid beitragenden Alkohol-, Thioloder Aminkomponente trägt, und als Di- oder Polyisocyanat ein aliphatisches, cycloaliphatisches oder aromatisches Di- oder Polyiosocyanat Verwendung findet, oder ein Präpolymeres mit zwei oder mehr Isocyanatogruppen; oder als für Variante (ii) genannte radikalisch, anionisch oder kationisch härtbare Verbindung, welche eine oder mehrere Isocyanatogruppen trägt, ein Ester, Thioester oder Amid einer Vinylgruppen oder substituierte Vinylgruppen tragenden Säure Verwendung findet, welche die Isocyanatogruppe(n) am Rest der zum Ester, dem Thioester oder dem Amid beitragenden Alkohol-, Thiol- oder Amin-Komponente trägt, und als zwei oder mehr primäre Aminogruppen, sekundäre Aminogruppen und/oder ferner Mercaptogruppen tragende Verbindung eine aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische

10

15

20

Di- oder Poly-(primäres Amino, sekundäres Amino (bevorzugt) und/oder Mercapto) tragende Verbindung Verwendung findet;

wobei vorzugsweise sowohl unter (i) als auch unter (ii) sekundäre Aminogruppe(n) vorliegen, welche unabhängig voneinander der Formel (B) entsprechen,

$$-N(-R)H (B)$$

worin R für Alkyl, insbesondere Niederalkyl, in erster Linie α-verzweigtes Niederalkyl, vor allem Isopropyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, ferner für Cycloalkyl, wie Cylopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, für Cycloalkyl-alkyl, insbesondere für Cyclohexylmethyl, oder für Aryl, insbesondere für Phenyl, für Arylniederalkyl, insbesondere Phenylniederalkyl, wie Benzyl, steht, insbesondere für Niederalkyl.

Stärker bevorzugt ist ein Harz insbesondere gemäß dem vorstehenden Absatz, welches ein nach Variante (i) erhältliches härtbares Harnstoffderivat umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass als (radikalisch, anionisch oder kationisch) härtbare Verbindung, welche eine primäre oder insbesondere sekundäre Aminogruppe trägt, eine solche der Formel (I),

$$R_1 \xrightarrow{R_3} K Y - N(R)H \qquad (i)$$

worin R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Niederalkyl, insbesondere Wasserstoff oder Methyl, bedeuten; oder ferner

 R_3 Cyano bedeutet und R_1 und R_2 die zuletzt genannten Bedeutungen haben;

Verwendung finden.

K und L unabhängig voneinander für Sauerstoff oder ferner für Schwefel oder für NL* stehen, worin L* Wasserstoff oder einen Rest ausgewählt aus Alkyl, insbesondere Niederalkyl, ferner Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl und Arylniederalkyl bedeu-5 tet, welche unsubstituiert oder substituiert sind; Y für unsubstituiertes oder substituiertes Alkylen, insbesondere Niederalkylen, ferner unsubstituiertes oder substituiertes Cycloalkylen, Arylen, Heteroarylen, Heteroalkylen oder einen unsubstituierten oder substituierten gemischt 10 aliphatisch/aromatischen, aliphatisch/alicyclischen oder aliphatisch/heterocyclischen divalenten Rest steht; oder ferner K und Y gemeinsam oder Y allein ein über Stickstoff gebundenes Heterocyclyl bedeuten; und R für Wasserstoff oder vorzugsweise für Alkyl, insbesondere 15 Niederalkyl, in erster Linie α -verzweigtes Niederalkyl, vor allem Isopropyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, ferner für Cycloalkyl, wie Cylopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, für Cycloalkyl-alkyl, insbesondere für Cyclohexylmethyl, für Aryl, insbesondere für Phenyl, oder für Arylniederalkyl, insbesondere Phenylniederalkyl, wie Benzyl, 20 steht, insbesondere für Niederalkyl; und als Dioder Polyisocyanat ein aliphatisches, cycloaliphatisches oder aromatisches Di- oder Poly-, insbesondere Di-, Tri- oder Tetraisocyanat, ein Rohpolyisocyanat, 25 herstellbar durch Anilin/Formaldehyd-Kondensation und schließende Phosgenierung, oder Präpolymere mit zwei oder mehr Isocyanatogruppen, erhältlich ausgehend von einem oder mehreren aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Di- oder Poly-, insbesondere Di-, Tri- oder Tetraisocyanaten, 30 durch Reaktion mit jeweils di- oder höherfunktionalen Alkoholen, Aminen oder Aminoalkoholen;

PCT/EP02/02384

Besonders bevorzugt ist ein Harz, insbesondere gemäß dem zweitletzten Absatz, dadurch gekennzeichnet, dass es Verbindungen

$$R_{1} \xrightarrow{R_{3}} K \xrightarrow{Q} Q \xrightarrow{Q} X \xrightarrow{Q}$$

der Formel (II),

10

15

20

25

worin R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Niederalkyl, insbesondere Wasserstoff oder Methyl, bedeuten, oder R_3 Cyano bedeutet und R_1 und R_2 die zuletzt genannten Bedeutungen haben;

K und L unabhängig voneinander für Sauerstoff oder ferner für Schwefel oder für NL* stehen, worin L* Wasserstoff oder einen Rest ausgewählt aus Alkyl, insbesondere Niederalkyl, ferner Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl und Arylniederalkyl bedeutet, welche unsubstituiert oder substituiert sind; und Y für unsubstituiertes oder substituiertes Alkylen, unsubstituiertes oder substituiertes Cycloalkylen, Arylen, Heteroarylen, Heteroalkylen oder einen unsubstituierten oder substituierten gemischt aliphatisch/aromatischen, aliphatisch/alicyclischen oder aliphatisch/ heterocyclischen divalenten Rest steht;

oder entweder K und Y; Y und N(R); oder K, Y und N(R) gemeinsam ein im Falle von K und Y an C(=L), im Falle von Y und N(R) an das benachbarte C(=O) über ein Ringstickstoffatom gebundenes Heterocyclyl mit mindestens einem sekundären Ringstickstoffatom bedeuten, im Falle von K, Y und N(R) gemeinsam ein über zwei Ringstickstoffatome gebundenes Heterocyclyl mit mindestens zwei sekundären Ringstickstoffatomen bedeuten;

PCT/EP02/02384

R für Wasserstoff oder vorzugsweise für Alkyl, insbesondere Niederalkyl, in erster Linie α -verzweigtes Niederalkyl, vor allem Isopropyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, oder ferner für Cycloalkyl, wie Cylopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, für Cycloalkyl-alkyl, insbesondere für Cyclohexylmethyl, für Aryl, insbesondere für Phenyl, oder für Arylniederalkyl, insbesondere Phenylniederalkyl, wie Benzyl, steht, insbesondere für Niederalkyl;

Q für Alkylen, Cycloalkylen oder Arylen steht (dieser Rest kann auch ein Verzweigungspunkt sein, wenn entsprechende Triisocyanate als Edukte verwendet werden);

X für den divalenten Rest eines difunktionalen Alkohols, eines difunktionalen Amino-alkohols steht, welcher über die Hydroxygruppen und/oder die Aminogruppen gebunden ist; insbesondere für -NH-Nieder-alkylen-NH-, -O-Niederalkylen-O- -NH-Niederalkylen-O- oder -O-Niederalkylen-NH-; und

n für eine ganze Zahl zwischen 0 und 100, insbesondere zwischen 0 und 10, steht; umfasst.

20

5

10

15

Noch stärker bevorzugt sind Harze gemäß dem voranstehenden Absatz, welche eine Verbindung der Formel II umfassen, worin R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Niederalkyl, insbesondere Wasserstoff oder Methyl, bedeuten;

25 K und L für Sauerstoff stehen;

Y für Niederalkylen steht;

R für Niederalkyl, in erster Linie α -verzweigtes Niederalkyl, vor allem Isopropyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, steht;

Q für für ein divalentes (vorzugsweise 4,4'-) Radikal von Diphenylmethan, Diphenyl-niederalkyl-methan oder Diphenyl-diniederalkyl-methan steht;

X für -O-Niederalkylen-O- steht; und

n für eine ganze Zahl zwischen 0 und 10 steht.

28

Stark bevorzugt ist ein Harz gemäß einem der voranstehenden letzten 4 Absätze, welches geeignet ist zur Herstellung eines 5 Kunstmörtels, dadurch gekennzeichnet, dass es neben dem härtbaren Harnstoffderivat, welches in einer Menge von 0,5 bis 95, vorzugsweise von 5 bis 70 Gew.-% vorliegt, noch weitere Reaktanden, insbesondere Reaktivverdünner in einem Anteil von 1 bis 80, vorzugsweise von 5 bis 60 Gew.-% enthält, insbesondere 10 vinylgruppen (einschließlich methacryl- oder acrylgruppen)haltige Verbindungen; und weitere Zusätze, insbesondere ein oder mehrere ausgewählt aus Vorbeschleunigern, welche in einer Menge bis zu 5, vorzugsweise zwischen 0,01 und 2 Gew.-%, Inhibitoren, welche in einer Menge bis zu 2, vorzugsweise von 0,01 15 bis 1 Gew.-% vorliegen, Füllstoffen, welche in einer Menge von 3 bis 85, vorzugsweise von 5 bis 65 Gew.-% vorliegen; sowie gewünschtenfalls ferner weitere Zusätze ausgewählt Thixotropierungsmitteln, Farbstoffen, Pigmenten, Weichmachern, Stabilisatoren, Verdickungsmitteln und Antistatikmitteln, oder Gemische von zwei oder mehr dieser Zusätze, welche insgesamt in 20 einer Menge von bis zu 15 Gew.-% vorliegen können; enthält, wobei die Mengenangaben sich auf den fertigen Kunstmörtel beziehen.

Besonders bevorzugt ist ein Harz gemäß dem vorstehenden Absatz, worin als Reaktivverdünner Mono-, Di- oder Tri-acrylate oder - methacrylate Verwendung finden, als weitere Zusätze Vorbeschleuniger ausgewählt aus N,N-Diniederalkyl- oder N,N-Di- (hydroxyniederalkyl)-anilin, -toluidin und -xylidin; und Füllstoffen ausgewählt aus mineralischen oder mineralähnlichen Füllstoffen, polymeren Füllstoffen, hydraulisch härtbaren Füllstoffen, Metallen, Ruß, Duroplasten, ferner Holz, mineralischen und organischen Fasern, oder dergleichen, oder Gemischen von zwei

oder mehr davon, insbesondere jeweils wie oben definiert, und/

PCT/EP02/02384

oder Inhibitoren, vorzugsweise in den oben als bevorzugt angegebenen Mengen, vorliegen.

5 Ganz besonders bevorzugt ist ein Kunstmörtel, erhältlich durch Zugabe von einem Härter und gewünschtenfalls weiteren Zusätzen und/oder Reaktanden zu einem Harz gemäß einem der vorstehenden Absätze mit bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung oder insbesondere durch Härtung eines derartigen Harzes.

10

Bevorzugter ist ein Kunstmörtel gemäß dem vorstehenden Absatz, erhältlich durch Zugabe eines Härters, der einen oder mehrere Initiatoren und gegebenenfalls weitere Zusätze (vorzugsweise außer Reaktivverdünnern) enthalten kann.

15

20

25

30

Sehr bevorzugt ist ein Kunstmörtel gemäß dem vorstehenden Absatz, wobei der Härter einen oder ferner mehrere Initiatoren in einer Menge von insgesamt 1 bis 80, vorzugsweise von 20 bis 60 Gew.-%; ein oder ferner mehrere Phlegmatisierungsmittel in einer Menge von insgesamt 1 bis 80, vorzugsweise von 30 bis 70 Gew.-%; ein oder mehrere Füllstoffe in einer Menge von insgesamt 0 bis 50, vorzugsweise von 0 bis 20, insbesondere von 5 bis 20 Gew.-%, und ein oder mehrere Lösungsmittel in einer Menge von insgesamt 0 bis 60, beispielsweise insbesondere von 20 bis 50 Gew.-%, vorliegen, wobei sich die Mengenangaben auf den Härter als solchen beziehen.

Besonders bevorzugt ist ein Kunstmörtel gemäß einem der voranstehenden beiden letzten Absätze, wobei der Härter, bezogen auf die Masse des fertigen Kunstmörtels, in einer Menge von 0,1 bis 30, vorzugsweise von 0,5 bis 25 Gew.-% verwendet wird.

5

10

Bevorzugt ist auch die Verwendung eines Harzes gemäß einem der oben bevorzugte Harze wiedergebenden Absätze zur Herstellung eines Kunstmörtels, dadurch gekennzeichnet, dass man das Harz mit einem Härter und gewünschtenfalls weiteren Zusätzen vermischt.

Bevorzugt ist auch ein Kit, welches ein Harz gemäß einem oben bevorzugte Harze wiedergebenden Absätze umfasst, insbesondere ein Kit, welches ermöglicht, das Harz, einen Härter und eventuell weitere Reaktanden und Zusätze an der gewünschten Stelle, insbesondere direkt vor oder in einem Loch, so zu vermischen, dass dort die Aushärtung erfolgen kann.

Bevorzugt ist auch ein Verfahren zur Befestigung von Ankern in Löchern, welches die Verwendung eines Harzes gemäß einem der oben bevorzugte Harze wiedergebenden Absätze oder eines Kunstmörtels gemäß einem der oben bevorzugte Kunstmörtel wiedergebenden Absätze umfasst.

- Die Erfindung betrifft insbesondere die in den Beispielen genannten, Harnstoffderivate umfassenden Harze, die dort beschriebenen Kunstmörtel und deren Herstellung und Verwendung, sowie Kits, welche diese umfassen.
- Die Ausgangsmaterialien für die erfindungsgemässen Harze und Kunstmörtel, oder deren Vorstufen, sind, soweit nicht ihre Herstellung bekannt, kommerziell erhältlich und/oder nach an sich bekannten Verfahren herstellbar.

30 Beispiele

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Illustration der Erfindung und bedeuten keine Einschränkung.

Beispiel 1: Patrone M12 (z.B. zur Befestigung einer Gewindestange M12)

a) Die Härter- und die Harzkomponente als Basis für einen Kunstmörtel werden getrennt in die Kammern (Außenglas (größere Ampulle) und Innenglas (kleinere Ampulle, die in der größeren enthalten ist) einer Patrone M12 verbracht. Folgende Komponenten werden verwendet:

Außenglas:

Harnstoffurethanharz auf der Basis von Diisocyana-	4,1 g
todiphenylmethan (MDI) und tert-Butylaminoethyl-	
methacrylat 60 %-ig in BDDMA, vorbeschleunigt mit	
Amin	
Quarzsand (Korngröße 1,2-1,8 mm)	9,6 g

10

Innenglas:

Dibenzoylperoxid	50	용	in Dicyclohexylphthalat	0,3 g

b) Als Beispiel für die Verwendung wird die unter a) beschriebene Patrone wie folgt eingesetzt: Das Bohrloch wird gründlich gereinigt, mit der Patrone befüllt und die Gewindestange drehend und schlagend gesetzt.

Beispiel 2: Injektionsmörtel für 2-Kammer-Kartusche

a) Folgende zwei Komponenten werden separat in die beiden 20 Kammern einer Zwei-Kammer-Kartusche (wie sie beispielsweise beim Injektionsmörtelsystem FIS V 360 S der Firma fischerwerke Artur Fischer GmbH & Co. KG, Waldachtal, Deutschland), gefüllt:

A-Komponente (Harz):

Bestandteil	Anteil	

	(Gew%)
Harnstoffurethanharz auf Basis von MDI, Aminoethanol	35,00
und Methacrylsäure	
EGDMA	10,5
BDDMA	9,8
Dimethylanilin	0,03
Pyrogene Kieselsäure	1,12
Quarzsand (Korngröße 0,08 bis 0,2 mm)	20,3
Quarzsand (Korngröße 0,15 bis 0,3 mm)	9,67
Zement	13,58
Σ	100%

B-Komponente (Härter):

5

10

Bestandteil	Anteil
	(Gew%)
Dibenzoylperoxid	14
Wasser	24
Gips	40
Quarzsand	20
Pyrogene Kieselsäure	2
Σ	100

Das Volumenverhältnis von A- und B-Komponente ist 5:1.

b) Als Anwendungsbeispiel wird ein Loch in einem Hohlblockstein mit einer Siebhülse beschickt und der Kunstmörtel vom Bohrlochrand her verfüllt unter Verwendung der unter a) hergestellten Kartusche. Unmittelbar anschließend wird eine Geweindestange unter leichter Drehbewegung bis zum Hülsengrund eingedrückt.

10

PCT/EP02/02384

- 1. Harz, welches härtbare Harnstoffderivate umfasst, welche
- (i) durch Reaktion einer oder mehrerer härtbarer Verbindungen, welche eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus primären und sekundären Aminogruppen und Mercapto tragen, mit einem oder mehreren Di- oder Polyisocyanaten; oder
- (ii) umgekehrt durch Reaktion einer oder mehrer radikalisch, anionisch oder kationisch härtbarer Verbindungen, welche eine oder mehrere Isocyanatogruppen tragen, mit einer oder mehreren zwei oder mehrere Gruppen ausgewählt aus primären und sekundären Aminogruppen und Mercapto tragenden organischen Verbindungen;

erhältlich sind.

15 2. Harz gemäß Anspruch 1, worin als für Variante (i) genannte radikalisch, anionisch oder kationisch härtbare Verbindung, welche eine oder mehrere Gruppen ausgewählt aus primären Aminogruppen, sekundären Aminogruppen und Mercapto trägt, ein Ester, Thioester oder Amid einer Vinylgruppen oder 20 substituierte Vinylgruppen tragenden Säure Verwendung findet, welche die genannte(n) Gruppe(n) am Rest der zum Ester, Thioester oder Amid beitragenden Alkohol-, Thioloder Aminkomponente trägt, und als Di- oder Polyisocyanat ein aliphatisches, cycloaliphatisches oder aromatisches Di-25 oder Polyisocyanat Verwendung findet, oder ein Präpolymeres mit zwei oder mehr Isocyanatogruppen; oder als für Variante (ii) genannte radikalisch, anionisch oder kationisch härtbare Verbindung, welche eine oder mehrere Isocyanatogruppen trägt, ein Ester, Thioester oder Amid einer Vinylgruppen 30 oder substituierte Vinylgruppen tragenden Säure Verwendung findet, welche die Isocyanatogruppe(n) am Rest der zum Ester, dem Thioester oder dem Amid beitragenden Alkohol-, Thiol- oder Amin-Komponente trägt und als als zwei oder

mehr primäre Aminogruppen, sekundäre Aminogruppen und/oder ferner Mercapto tragende Verbindung eine aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Di- oder Poly-(primäres Amino, sekundäres Amino und/oder Mercapto) tragende Verbindung Verwendung findet;

wobei vorzugsweise sowohl unter (i) als auch unter (ii) sekundäre Aminogruppe(n) vorliegen, welche unabhängig voneinander der Formel (B) entsprechen,

$$-N(-R)H \tag{B}$$

worin R für Alkyl, insbesondere Niederalkyl, in erster Linie α -verzweigtes Niederalkyl, vor allem Isopropyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, ferner für Cycloalkyl, wie Cylopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, für Cycloalkyl-alkyl, insbesondere für Cyclohexylmethyl, oder für Aryl, insbesondere für Phenyl, für Arylniederalkyl, insbesondere Phenylniederalkyl, wie Benzyl, steht, insbesondere für Niederalkyl.

20

25

15

5

3. Harz gemäss Anspruch 1, welches ein nach Variante (i) erhältliches härtbares Harnstoffderivat umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass als härtbare Verbindung, welche eine

$$R_1 \xrightarrow{R_3} K Y - N(R)H \qquad (I)$$

primäre oder sekundäre Aminogruppe trägt, eine solche der Formel (I),

worin

5

10

15

20

25

30

PCT/EP02/02384

R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Niederalkyl, insbesondere Wasserstoff oder Methyl, bedeuten; oder ferner

35

R₃ Cyano bedeutet und R₁ und R₂ die zuletzt genannten Bedeutungen haben;

K und L unabhängig voneinander für Sauerstoff oder ferner für Schwefel oder für NL* stehen, worin L* Wasserstoff oder einen Rest ausgewählt aus Alkyl, insbesondere Niederalkyl, ferner Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl und Arylniederalkyl bedeutet, welche unsubstituiert oder substituiert sind;

Y für unsubstituiertes oder substituiertes Alkylen, sondere Niederalkylen, ferner unsubstituiertes oder substituiertes Cycloalkylen, Arylen, Heteroarylen, Heteroalkylen oder einen unsubstituierten oder substituierten gemischt aliphatisch/aromatischen, aliphatisch/alicyclischen oder aliphatisch/heterocyclischen divalenten Rest steht;

oder ferner K und Y gemeinsam oder Y allein ein über Stickstoff gebundenes Heterocyclyl bedeuten; und

R für Wasserstoff oder vorzugsweise für Alkyl, insbesondere Niederalkyl, in erster Linie α -verzweigtes Niederalkyl, vor allem Isopropyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, ferner für Cycloalkyl, wie Cylopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, für Cycloalkyl-alkyl, insbesondere für Cyclohexylmethyl, für Aryl, insbesondere für Phenyl, oder für Arylniederalkyl, insbesondere Phenylniederalkyl, wie Benzyl, steht, insbesondere für Niederalkyl;

und als Dioder Polyisocyanat ein aliphatisches, cycloaliphatisches oder aromatisches Di- oder Poly-, insbesondere Di-. Trioder Tetraisocyanat, herstellbar durch Anilin/Formaldehyd-Rohpolyisocyanat, Kondensation und anschließende Phosgenierung, oder Präpolymere mit zwei oder mehr Isocyanatogruppen, erhältlich ausgehend einem oder mehreren aliphatischen, von

cycloaliphatischen oder aromatischen Di- oder Poly-, insbesondere Di-, Tri- oder Tetraisocyanaten, durch Reaktion mit jeweils di- oder höherfunktionalen Alkoholen, Aminen oder Aminoalkoholen; Verwendung finden.

5

10

15

20

25

4. Harz gemäß Anspruch 1, welches eine Verbindung der Formel (II),

worin

 R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Niederalkyl, insbesondere Wasserstoff oder Methyl, bedeuten, oder R_3 Cyano bedeutet und R_1 und R_2 die zuletzt genannten Bedeutungen haben;

K und L unabhängig voneinander für Sauerstoff oder ferner für Schwefel oder für NL* stehen, worin L* Wasserstoff oder einen Rest ausgewählt aus Alkyl, insbesondere Niederalkyl, ferner Cycloalkyl, Cycloalkylalkyl, Aryl und Arylniederalkyl bedeutet, welche unsubstituiert oder substituiert sind;

Y für unsubstituiertes oder substituiertes Alkylen, unsubstituiertes oder substituiertes Cycloalkylen, Arylen, Heteroarylen, Heteroalkylen oder einen unsubstituierten oder substituierten gemischt aliphatisch/aromatischen, aliphatisch/alicyclischen oder aliphatisch/ heterocyclischen divalenten Rest steht;

oder entweder K und Y; Y und N(R); oder K, Y und N(R) gemeinsam ein im Falle von K und Y an C(=L), im Falle von Y und N(R) an das benachbarte C(=0) über ein Ringstickstoffatom gebundenes Heterocyclyl mit mindestens einem sekundären

WO 02/079293 PCT/EP02/02384

37

Ringstickstoffatom bedeuten, im Falle von K, Y und N(R) gemeinsam ein über zwei Ringstickstoffatome gebundenes Heterocyclyl mit mindestens zwei sekundären Ringstickstoffatomen bedeuten;

- R für Wasserstoff oder vorzugsweise für Alkyl, insbesondere Niederalkyl, in erster Linie α-verzweigtes Niederalkyl, vor allem Isopropyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, oder ferner für Cycloalkyl, wie Cylopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, für Cycloalkyl-alkyl, insbesondere für Cyclohexylmethyl, für Aryl, insbesondere für Phenyl, oder für Arylniederalkyl, insbesondere Phenylniederalkyl, wie Benzyl, steht, insbesondere für Niederalkyl; Q für Alkylen, Cycloalkylen oder Arylen steht;
- X für den divalenten Rest eines difunktionalen Alkohols, eines difunktionalen Amins oder eines difunktionalen Amino-alkohols steht, welcher über die Hydroxygruppen und/oder die Aminogruppen gebunden ist; insbesondere für -NH-Nieder-alkylen-NH-, -O-Niederalkylen-O- -NH-Niederalkylen-O- oder -O-Niederalkylen-NH-; und
- 20 n für eine ganze Zahl zwischen 0 und 100, insbesondere zwischen 0 und 10, steht; umfasst.
- 5. Harz gemäß Anspruch 4, welches eine Verbindung der Formel
 25 II umfasst, worin
 - R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Niederalkyl, insbesondere Wasserstoff oder Methyl, bedeuten;
 - K und L für Sauerstoff stehen;
- 30 Y für Niederalkylen steht;
 - R für Niederalkyl, in erster Linie α -verzweigtes Niederalkyl, vor allem Isopropyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, steht;

Q für für ein divalentes (vorzugsweise 4,4'-) Radikal von Diphenylmethan, Diphenyl-niederalkyl-methan oder Diphenyldiniederalkyl-methan steht;

- X für -O-Niederalkylen-O- steht; und
- 5 n für eine ganze Zahl zwischen 0 und 10 steht.
- 6. Harz gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, welches geeignet ist zur Herstellung eines Kunstmörtels, dadurch gekennzeichnet, dass es neben dem härtbaren Harnstoffderivat, 10 welches in einer Menge von 0,5 bis 95, vorzugsweise von 5 bis 70 Gew.-% vorliegt, noch weitere Reaktanden, insbesondere Reaktivverdünner in einem Anteil von 1 bis 80, vorzugsweise von 5 bis 60 Gew.-% enthält, insbesondere vinylgruppen (einschließlich methacryl- oder acrylgruppen) -15 haltige Verbindungen; und weitere Zusätze, insbesondere ein oder mehrere ausgewählt aus Vorbeschleunigern, welche in einer Menge bis zu 5, vorzugsweise zwischen 0,01 und 2 Gew.-%, Inhibitoren, welche in einer Menge bis zu 2, vorzugsweise von 0,01 bis 1 Gew.-% vorliegen, Füllstoffen, 20 welche in einer Menge von 3 bis 85, vorzugsweise von 5 bis 65 Gew.-% vorliegen; sowie gewünschtenfalls weitere Zusätze ausgewählt aus Thixotropierungsmitteln, Farbstoffen, Pig-Weichmachern, Stabilisatoren, Verdickungsmitteln menten, und Antistatikmitteln, oder Gemische von zwei oder mehr 25 dieser Zusätze, welche insgesamt in einer Menge von bis zu 15 Gew.-% vorliegen können; enthält, wobei die Mengenangaben sich auf den fertigen Kunstmörtel beziehen.
- 7. Harz gemäß Anspruch 6, worin als Reaktivverdünner Mono-, 30 Di- oder Tri-acrylate oder -methacrylate Verwendung finden, als weitere Zusätze Vorbeschleuniger ausgewählt aus N, N-Diniederalkyl- oder N, N-Di-(hydroxyniederalkyl)-anilin, -toluidin und -xylidin; und und Füllstoffe ausgewählt aus

5

10

15

30

mineralischen oder mineralähnlichen Füllstoffen, polymeren Füllstoffen, hydraulisch härtbaren Füllstoffen, Metallen, Ruß, Duroplasten, ferner Holz, mineralischen und organischen Fasern, oder dergleichen, oder Gemischen von zwei oder mehr davon; und/oder einem oder mehreren Inhibitoren vorliegen.

- 8. Kunstmörtel, erhältlich durch erhältlich durch Zugabe von einem Härter und gewünschtenfalls weiteren Zusätzen und/oder Reaktanden zu einem Harz gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder durch Härtung eines derartigen Harzes.
- 9. Kunstmörtel gemäß Anspruch 8, erhältlich durch Zugabe eines Härters, der einen oder mehrere Initiatoren und gegebenenfalls weitere Zusätze enthalten kann.
- 10. Kunstmörtel gemäß Anspruch 9, wobei der Härter einen Initiator in einer Menge von 1 bis 80, vorzugsweise von 20 bis 60 Gew.-%; das Phlegmatisierungsmittel in einer Menge von 1 bis 80, vorzugsweise von 30 bis 70 Gew.-%; Füllstoffe in einer Menge von 0 bis 50, vorzugsweise von 0 bis 20, insbesondere von 5 bis 20 Gew.-%, und Lösungsmittel in einer Menge von 0 bis 60, insbesondere von 20 bis 50 Gew.-%, vorliegen, wobei sich die Mengenangaben auf den Härter als solchen beziehen.
 - 11. Kunstmörtel gemäß einem der Ansprüche 9 und 10, wobei der Härter, bezogen auf die Masse des fertigen Kunstmörtels, in einer Menge von 0,1 bis 30, vorzugsweise von 0,5 bis 25 Gew.-% verwendet wird.
 - 12. Verwendung eines Harzes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung eines Kunstmörtels, dadurch gekennzeichnet,

WO 02/079293 PCT/EP02/02384

40

dass man das Harz mit einem Härter und gewünschtenfalls weiteren Zusätzen vermischt.

- 13. Kit, welches ein Harz gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 um-5 fasst.
 - 14. Kit gemäß Anspruch 13, welches ermöglicht, das Harz, einen Härter und eventuell weitere Reaktanden und Zusätze an der gewünschten Stelle, insbesondere direkt vor oder in einem Loch, so zu vermischen, dass dort die Aushärtung erfolgen kann.
- 15. Verfahren zur Befestigung von Ankern in Löchern, welches die Verwendung eines Harzes gemäß einem der Ansprüche 1 bis
 7 oder eines Kunstmörtels gemäss einem der Ansprüche 8 bis
 11 umfasst.

20

1.0

25

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G18/81 C08F290/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G C08F C04B E21D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 542 193 A (SCHUPP EBERHARD ET AL) 17 September 1985 (1985-09-17) column 1, line 4 -column 2, line 62 example 1	1-4
X	US 5 281 482 A (MARTENS JOHN A ET AL) 25 January 1994 (1994-01-25) column 3, line 63 -column 5, line 6 column 12, line 17 -column 14, line 23	1,2
X .	DATABASE WPI Section Ch, Week 197708 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1977-14170Y XP002207349 & SU 482 524 A (AS USSR CHEM FIBRE), 5 August 1976 (1976-08-05) abstract	1-3

	-/
Further documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are listed in annex.
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	 "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the International search 24 July 2002	Date of mailing of the International search report 07/08/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL. – 2280 HV Rijswljk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Authorized officer Neugebauer, U

		PCT/EP 02/02384			
	(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
A .	EP 0 591 803 A (BASF AG) 13 April 1994 (1994-04-13) page 2, line 48 -page 4, line 53 page 5, line 27 -page 6, line 11	1,6-8, 12-15			

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

information on patent family members

PCT/EP 02/02384

				1	,
Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4542193	Α	17-09-1985	DE	3311512 A1	04-10-1984
			ΑT	20900 T	15-08-1986
			DE	3460326 D1	28-08-1986
			EP	0123140 A1	31-10-1984
			US	4594136 A	10-06-1986
US 5281482	Α	25-01-1994	US	5028683 A	02-07-1991
			CA	1332743 A1	25-10-1994
			EP	0338830 A2	25-10-1989
			JP	2147615 A	06-06-1990
SU 482524	A	30-08-1975	SU	482524 A1	30-08-1975
EP 0591803	 А	13-04-1994	DE	4233429 A1	07-04-1994
			EP	0591803 A1	13-04-1994

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08G18/81 C08F290/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) $IPK\ 7\ C08G\ C08F\ C04B\ E21D$

Recherchlerte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchlerten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr.		
Х	US 4 542 193 A (SCHUPP EBERHARD ET AL) 17. September 1985 (1985-09-17) Spalte 1, Zeile 4 -Spalte 2, Zeile 62 Beispiel 1	1-4		
X	US 5 281 482 A (MARTENS JOHN A ET AL) 25. Januar 1994 (1994-01-25) Spalte 3, Zeile 63 -Spalte 5, Zeile 6 Spalte 12, Zeile 17 -Spalte 14, Zeile 23	1,2		
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197708 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1977-14170Y XP002207349 & SU 482 524 A (AS USSR CHEM FIBRE), 5. August 1976 (1976-08-05) Zusammenfassung	1-3		
	-/			

X

Siehe Anhang Patentfamilie

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* äiteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
- eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

 P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkelt beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

07/08/2002

24. Juli 2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2

Tel. (+31–70) 340–3016 Fax: (+31–70) 340–3016 Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

こう・ ふくこう しょくしゅん くんしゅんくしゅん しゅんきょうしょ

PCT/EP 02/02384

		02/02384			
C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.			
A	EP 0 591 803 A (BASF AG) 13. April 1994 (1994-04-13) Seite 2, Zeile 48 -Seite 4, Zeile 53 Seite 5, Zeile 27 -Seite 6, Zeile 11	1,6-8, 12-15			
	-				

lm Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
US	4542193	A	17-09-1985	DE AT DE EP US	3311512 A1 20900 T 3460326 D1 0123140 A1 4594136 A	04-10-1984 15-08-1986 28-08-1986 31-10-1984 10-06-1986
US	5281482	A	25-01-1994	US CA EP JP	5028683 A 1332743 A1 0338830 A2 2147615 A	02-07-1991 25-10-1994 25-10-1989 06-06-1990
SU	482524	Α	30-08-1975	SU	482524 A1	30-08-1975
EP	0591803	Α	13-04-1994	DE EP	4233429 A1 0591803 A1	07-04-1994 13-04-1994